УДК 550.47+544.774.4

А.А. Авакян
г. Красноярск



О КРУГОВОРОТЕ СЕРЫ В ВЕРХНЕКАМСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Проведены химические исследования воды Людмилинской рассольной скважины и образцов галитов и сильвинов, взятых с разных участков Верхнекамского месторождения. Исследовано содержание суспензии свободной серы в этих галитах и сильвинах и выделение ими SO_2 при их растворении в воде; в воде Людмилинской скважины обнаружена H_2SO_3. В красном сильвине, подкоржевом жёлтом и прикоржевом желтоватом галитах обнаружены останки планктона; в прослойке тёмного галита в образце подкоржевого жёлтого галита обнаружен гипс. На основании анализа минералогического комплекса, реконструированы процессы круговорота серы и сделано заключение об иловом генезисе Верхнекамского месторождения и о тождественности его древней геохимии с современной геохимией Мойнакского озера.

Ключевые слова: кристаллозоль серы, сернистый газ, сероводород, планктон, генезис Верхнекамского месторождения

Мною исследованы следующие образцы:

1. *Крупнокристаллический галит с чёрно–фиолетовыми, синими и бесцветными участками* из кровли пласта В на восточном крыле 3–ей юго–восточной панели СКРУ–2.
2. *Жёлтый волокнистый галит* из полутораметрового пласта МГ на конвейерном штреке №1 СКРУ–2.
3. *Подстилающий галит* с уклона на главную насосную станцию, старую, рядом с былым конвейером №1, СКРУ–2.
4. *Желтоватый волокнистый галит*, заполнивший разрывы в породе, конвейерный штрек №1 рядом с уклоном на гидрозакладку на главную насосную станцию СКРУ–2.
5. *Белый и рыжий волокнистые галиты* с пласта МГ на конвейерном штреке №1, район гидроуклона на главную насосную станцию, СКРУ–2.
6. *Сильвинит красный* с почвы пласта АБ на 3–ей юго–восточной панели СКРУ–2.
7. *Подкоржевой жёлтый галит* из пласта Б, СКРУ–3.
8. *Прослойка тёмного галита* в образце подкоржевого жёлтого галита из пласта Б, СКРУ–3.
9. *Прикоржевой желтоватый галит* из верхней части пласта Б, СКРУ–3.
10. *Молочно–белый сильвин* из пласта В, район сопряжения со сбойкой между СКРУ–1 и СКРУ–2.
11. Самоизливающаяся *вода из Людмилинской рассольной скважины.*

Суспензии серы в водорастворимых солях вследствие своей микродисперсности

автоокисляются растворённым в воде O_2 при растворении этих солей в воде, образуя SO_2 и H_2SO_3. Для обнаружения H_2SO_3 я использовал реакцию анализируемого р–ра с амилойодином: заданное количество исследуемого р–ра выдерживалось несколько суток с заданным количеством амилойодина, а процент обесцвеченных за определённое время зёрен амилойодина указывал содержание H_2SO_3 в р–ре.

Для обнаружения H_2S использовался разбавленный водный р–р $CuSO_4 \times 5H_2O$. Так как при растворении в воде серосодержащие соли выделяют SO_2, а в водном р–ре SO_2 реагирует с H_2S с образованием серы (реакция Вакенродера), я растворял верхнекамские соли в р–ре $CuSO_4 \times 5H_2O$ (если сперва растворить их в воде, а затем смешать полученный р–р с $CuSO_4 \times 5H_2O$, то H_2S будет уничтожен реакцией с SO_2 до того, как будет проведено смешивание с $CuSO_4 \times 5H_2O$). В случае наличия H_2S и / или S^{2-} возникают чёрные водонерастворимые хлопья CuS (появляясь в результате этой реакции, CuS выглядит чёрным как сажа, но при высушивании приобретает тёмно–синий цвет ковеллина).

Все образцы переданы В.И. Свитневым и Л.В. Юрковой, за что я выражаю им благодарность.

Экспериментальная часть

1) *Амилойодиновая методика* (тест на SO_2). 5% спиртовой р–р I_2 смешивается с H_2O до образования сравнительно тёмного р–ра; в него при t° не выше комнатной всыпается взятый в недостатке по отношению к I_2 сухой картофельный крахмал; смесь сильно встряхивается 1 мин. После оседания амилойодина, р–р над ним (окрашенный от избытка I_2) удаляется; осадок смешивается с чистой H_2O, минуту встряхивается, отстаивается, и эта операция повторяется до тех пор, пока водный слой над амилойодином не станет *полностью* бесцветным (*это важно*). Затем в мензурке с внутренним диаметром 19 мм готовится 24 мл близкого к насыщенному водного р–ра исследуемой соли; к нему добавляется столько твёрдого амилойодина, чтобы он равномерно покрыл дно этой мензурки несплошным слоем в одно крахмальное зерно; р–р интенсивно встряхивается минуту и оставляется на 6 суток. Раз в сутки осуществляется проверка: нужно через лупу смотреть на свет сквозь дно этой мензурки, определяя процент ставших белыми (в случае наличия H_2SO_3) зёрен амилойодина.

2) *Меднокупоросная методика* (тест на H_2S). Для исследования солей, их растворяют в разбавленном водном р–ре $CuSO_4 \times 5H_2O$; для исследования вод — их смешивают с этим р–ром; для исследования воздуха — этот р–р оставляется на сутки в исследуемой атмосфере в широкогорлом открытом невысоком сосуде. Появление *чёрных* хлопьев CuS указывает на присутствие H_2S или S^{2-}.

Результаты и их обсуждение

Тестирование разбавленным водным р–ром $CuSO_4 \times 5H_2O$ выявило *полное* отсутствие H_2S и S^{2-} во всех вышеназванных верхнекамских солях. В результате

тестирования этих солей твёрдым амилойодином по разработанной мною вышеописанной методике, обнаружено наличие суспензии свободной серы (и, соответственно, выделение SO_2 при растворении соли в воде) во всех вышеназванных солях кроме молочно–белого сильвина (при его растворении в воде и даже при раскалывании его кристаллов возникает сильный запах CH_4). По содержанию суспензии серы исследованные соли выстроились в ряд (таблица).

Результаты тестирования верхнекамских солей

Соль	Длительность взаимодействия	% обесцвеченных зёрен амилойодина
Галит чёрно–фиолетовый	2 суток	100
Галит подкоржевой жёлтый	3 суток	100
Галит жёлтый волокнистый	6 суток	100
Галит прикоржевой желтоватый	6 суток	97
Галит тёмный (прослойка в подкоржевом жёлтом галите)	6 суток	95
Галит рыжий волокнистый	6 суток	90
Галит желтоватый волокнистый	6 суток	85
Сильвин красный	6 суток	85
Галит белый волокнистый	6 суток	65
Подстилающий галит	6 суток	33
Сильвин молочно–белый	6 суток	0

Вызывает удивление, что в [1] в описании аварии 2006 года сказано: «Одновременно с поступлением в горные выработки рассолов в рудничную атмосферу выделилось большое количество *сероводорода*». Кроме того, в [2] и [3] указано наличие H_2S в верхнекамских галитах и сильвинах. Однако вышеприведенная таблица показывает, что верхнекамские серосодержащие соли при растворении в воде выделяют SO_2 (а не H_2S); в водном р–ре SO_2 реагирует с H_2S, что должно уничтожать H_2S в случае его появления в окрестностях, где есть эти соли и вода. Людмилинская соляная скважина, представляющая собой, по сути, стометровый колодец, не эксплуатируемый почти столетие, является идеальным источником, показывающим состав местных подземных вод. В описаниях этой скважины утверждается [4], что её вода пахнет H_2S.

По моей просьбе, В.И. Свитнев прислал мне воду этой скважины на анализ. Я констатировал, что эта вода имеет очень слабый запах, но не H_2S, а SO_2. Тестирование $CuSO_4 \times 5H_2O$ выявило *полное* отсутствие в этой воде H_2S, а тестирование

амилойодином (для которого использовалось вдвое большее количество воды по отношению к количеству амилойодина, чем при исследовании р–ров вышеназванных солей) надёжно констатировало наличие в этой воде H_2SO_3 (амилойодин был полностью обесцвечен за 8 суток). Так как существовала маловероятная возможность автоокисления H_2S за время транспортировки, В.И. Свитнев повторил тест с р–ром $CuSO_4 \times 5H_2O$, зачерпнув в ёмкость с этим р–ром воду непосредственно из скважины, и констатировал *полное* отсутствие CuS. Это заставляет усомниться в существовании H_2S в Верхнекамских окрестностях и требует *перепроверки* всей информации об H_2S в данном регионе.

Суспензии, частицы которых состоят из слабоокрашенных препаратов, таких, как сера, становятся причиной окраски лишь тогда, когда они имеют определённые размеры частиц. Более грубые суспензии не имеют окраску. То, что *чёрно–фиолетовый галит* окрашен суспензией серы, доказывается тем, что 1) его окрашенные участки при растворении в воде выделяют много SO_2, а соседние бесцветные участки того же галита почти не выделяют SO_2; 2) из водного р–ра этого галита не выпадают осадки; 3) экстрагирование ацетоном выделяет из чёрно–фиолетовых участков галита свободную серу.

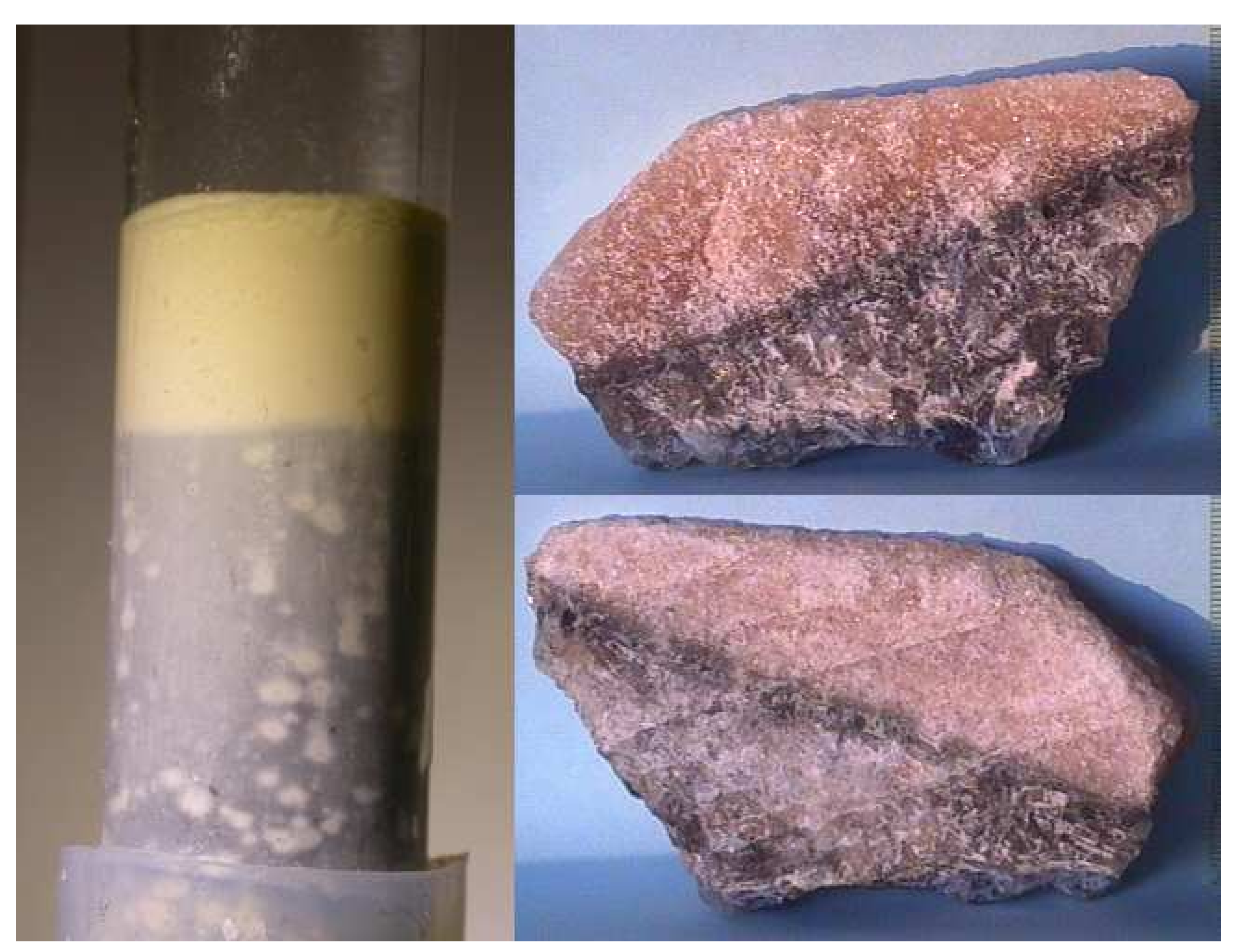
В некоторых верхнекамских солях обнаруживаются и другие примеси. В толще водных р–ров некоторых солей при ярком освещении видны блёсткообразные бесцветные прозрачные микрокристаллы *кварца*. Наличие этих кристаллов констатировано в [5].

При растворении в воде *рыжего волокнистого галита* возникает сильный запах пропана и выпадает много хлопьевидного аморфного осадка, имеющего в точности тот же оранжевый цвет, что и исходный галит. Этот оранжевый осадок содержит Fe^{3+}. Небольшое количество содержащего Fe^{3+} осадка выпадает и при растворении в воде *жёлтого волокнистого галита*. Если тщательно профильтровать р–р рыжего галита, то действие NH_4OH на этот р–р *не* вызывает выпадение осадков, то есть водорастворимых солей Fe в этом галите нет. Для сравнения, действие NH_4OH на профильтрованный р–р жёлтого волокнистого галита за сутки осаждает небольшое количество белого осадка; это констатирует, что при растворении в воде этих галитов *всё* железо оказывается в осадке. Р–ры солей, образующих при растворении в воде осадки, для амилойодинового тестирования нужно отфильтровывать от них.

При растворении в воде *подкоржевого жёлтого галита* выпадает рыжий осадок, идентичный по цвету с исходным галитом. Он не хлопьевидный (как гидроксосоединения Fe^{3+}), имеет консистенцию очень мелкого песка и представляет собой планктонные частицы, имеющие облик останков *артемий*. При растворении в воде *прикоржевого желтоватого галита* выпадает осадок таких же планктонных частиц, но покрытых близким к ним по цвету хлопьевидным соединением Fe^{3+}. При растворении в воде *красного сильвина* выпадает очень объёмистый аморфный

осадок такого же красного цвета, как и сам этот сильвин. Действуя на этот осадок из красного сильвина, кипящая конц. H_2SO_4 образует жёлтый р–р, растворяя соединение Fe^{3+}, со взесью мелких (длиной до **1** мм) тонких «палочек» планктонных останков чёрного (вследствие обугливания органики) цвета. Факт обугливания планктонных частиц конц. H_2SO_4 указывает на то, что органика в них не успела исчезнуть.

В исследованном мною образце подкоржевого жёлтого галита имеется прослойка тёмного галита толщиной 5 мм (*см. иллюстрацию*). При растворении в воде этого тёмного галита получился очень мутный р–р с сильным запахом CH_4 и большое количество не содержащего планктонных частиц цементоподобного осадка, почти целиком состоящего из *гипса*. Гипс идентифицирован не только по облику, но и по реакции его концентрированного профильтрованного р–ра с насыщенным р–ром Na_2CO_3 (выпадение белого осадка $CaCO_3$).



Подкоржевой жёлтый галит с тёмной прослойкой и картина экспериментального захоронения Artemia salina в глинистой суспензии (по Е.Б. Наймарк, 2013)

Е.Б. Наймарк с коллегами был осуществлён тафономический эксперимент [6]: в суспензию каолинита с пресной отстоянной не дистилированной водой в высоком стеклянном цилиндре были опущены рачки Artemia salina (живые, одного возраста, первой стадии линьки); цилиндр был закрыт от света. Каолинит со временем

осел, а оранжевые рачки распределились по толще осадка. Осадок довольно быстро стал тёмно–серого цвета, но вокруг каждого рачка сформировалось светлое пятно. Через месяц от верхних светлых пятен вверх потянулись тонкие светлые струйки. В течение двух недель эти струйки стали видны у большинства светлых пятен. Одновременно в самой верхней части осадка формировался светлый слой, его толщина со временем увеличивалась (фотографию этого цилиндра *см. на иллюстрации*). Эти процессы протекали в бескислородной или микрокислородной среде. При раскупоривании цилиндра обнаружен запах H_2S; в процессе инкубации H_2S местами собирался в относительно большие пузыри.

Когда солёность водоёма становится выше определённой, единственными его обитателями кроме микроорганизмов становятся артемии. Разложение их останков микроорганизмами порождает CH_4 и H_2S; последний с ионами металлов, образующих водонерастворимые сульфиды, порождает соответствующие минералы (пирротин, пирит, сфалерит и т.д.). Взаимодействуя с ионами Fe^{3+}, H_2S окисляется до свободной серы. Её водные суспензии автоокисляются растворённым в воде O_2 до SO_2, H_2SO_3 и, далее, до H_2SO_4, которая осаждает ионы Ca^{2+} в виде гипса. Эта экосистема, основанная на круговороте серы: артемии → сероводород → сера → сернистый газ → серная кислота → гипс — называется *сульфидным иловым осадочно–продуктивным комплексом*. Сероводород — малоустойчивое соединение, и после завершения вышеописанных биогенных иловых процессов, через определённое время сероводорода не остаётся, а обнаруживаются только продукты его преобразований — сульфидные минералы и свободная сера.

Классическим примером вышеописанной экосистемы с биогенным иловым H_2S, продуцируемым при разложении останков артемий, является *Мойнакское озеро* (Крым). Единственным обитателем этого озера кроме микроорганизмов является Artemia salina. В [7] приведен подробный химический состав мойнакской грязи; важно отметить, что в ней доминируют кварц, галит и гипс; и, кроме того, присутствуют пирротин, тиосульфат кальция (свидетельствующий о наличии сульфитов и, соответственно, H_2SO_3) и, главное, *свободная сера* (0,30 в 100 частях грязи).

Явственное подобие образца подкоржевого жёлтого галита с прослойкой тёмного галита и разделившегося на два слоя содержимого цилиндра Е.Б. Наймарк (*см. иллюстрацию*), а также полная идентичность Верхнекамского и Мойнакского минеральных комплексов (различающихся лишь тем, что они представляют собой разные стадии одного процесса) позволяют идентифицировать *генезис Верхнекамского месторождения* как биогенный иловый сульфидный осадочно–продуктивный, эквивалентный Мойнакскому.

Выводы

Открытие, что почти все верхнекамские соли содержат суспензию серы и при растворении в воде (в частности, при размывании в природе) выделяют SO_2, а также обнаружение H_2SO_3 в воде Людмилинской соляной скважины и необнаруже-

ние H_2S и S^{2-} во всех верхнекамских образцах требует а) *перепроверку* всей информации об H_2S в Верхнекамском регионе; б) анализ атмосферы и воды местных выработок — их тестирование на H_2S (я рекомендую тестирование разбавленным водным р–ром $CuSO_4 \times 5H_2O$) и на SO_2; в) те же анализы воды в местных водоёмах и водопроводе, а также подземных вод; обнаружение H_2SO_3 в воде Людмилинской скважины констатирует её присутствие в местных водоёмах и подземных водах, и нужно исследовать её концентрацию, так как эта вода используется в водопроводе и для полива; г) исключения водорастворения серосодержащих солей в процессе их добычи; д) соответствующего информирования работников выработок и врачей. Кроме того, будет очень полезно сделать те же анализы всех верхнекамских водорастворимых солей.

Библиографический список

1. *Лаптев Б.В.* Аварийные ситуации на Верхнекамском месторождении калийно–магниевых солей //Безопасность труда в промышленности, №8. 2009.
2. *Джиноридзе Е.М., Аристаров М.Г., Поликарпов А.И. и др.* Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно–магниевых солей. С.–Пб.; Соликамск, 2000, стр. 260.
3. *Бачурин Б.А., Борисов А.А.* Газовое «дыхание» калийных недр. Вестник РФФИ №2–3 (74–75) апрель–сентябрь 2012 года; стр. 101.
4. *Михайлов Е.* Соликамск–городок — Москвы уголок. Газеты. Корпоративные. Новогор. 2010–11–09.
5. *Корочкина Е.О., Молоштанова Н.Е., Корочкина О.Ф.* К вопросу о характере и формах нахождения сульфидов желѐза в отложениях Верхнекамского месторождения. Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 6, 2004. Стр. 291.
6. *Naimark E., Kalinina M., Shokurov A., Boeva N., Dzerzhinsky K.* Decomposition of organic remains in colloidal solutions: A model for Lagerstätten //Proceedings of the 3rd IGCP 591 Annual Meeting, Lund, Sweden, 2013, p. 239–241.
7. *Сайт города Евпатория.* Химический состав грязи Мойнакского озера.
http://www.evpatori.ru/himicheskiy-sostsv-griazi-moynakskogo-ozera.html

ABOUT THE SULPHUR CYCLE IN THE VERKHNEKAMSKOYE FIELD

A.A. Avakyan
solanin@yandex.ru

This is a article about the chemical research of the water of Lyudmilinskaya salt borehole and halites and sylvites, taken from the different parts of the Verkhnekamskoye field. In this halites and sylvites has been discovered the suspension of sulphur; the SO_2 was discovered, when this halites have dissolved in the water. In the water of Lyudmilinskaya salt borehole has been discovered the H_2SO_3; in the red sylvite and yellow halites — the remains of plankton; in the dark halite — the gypsum. Has been made the reconstruction of the sulphur cycle in the Verkhnekamskoye field and has been identified the genesis of this field: this is a silt genesis. The geochemical processes in Verkhnekamskoye field in ancient time is a clone of the geochemical processes in Moynaki lake in our time.

Keywords: sulphur suspension, sulphur dioxide, hydrogen sulphide, plankton, genesis of Verkhnekamskoye field